

УСКОРЕННАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОГО ВОЛОКНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

ACCELERATED STABILIZATION OF POLYACRYLONITRILE FIBER FOR PRODUCING HIGH-STRENGTH CARBON FIBERS

Е.А. ТРОФИМЕНКО, Т.В. БУХАРКИНА, С.В. ВЕРЖИЧИНСКАЯ, И.А. КОЗЛОВСКИЙ

E.A. TROFIMENKO, T.V. BUKHARKINA, S.V. VERZHICHINSKAYA, I.A. KOZLOVSKY

(Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева)

(Mendeleev University of Chemical Technology of Russia)

E-mail: e.trofimenko@umatex.ru; tvb_53@mail.ru; verlanasv@muctr.ru; iakozlovskiy@muctr.ru

В статье представлена апробация методики ускоренного окисления полиакрилонитрильных волокон для получения углеродного волокна на опытно-промышленном оборудовании. Была поставлена задача получить из промышленно выпускаемого ПАН прекурсора с номиналом 12 тысяч монофиламентов (12k) высокопрочное (4,0...4,5 ГПа) углеродное волокно со стандартным модулем упругости (220...260 ГПа), при уменьшенном времени стабилизации. В качестве критических параметров при проведении работы также учитывалась линейная плотность получаемого углеродного волокна, которая должна быть на уровне мировых аналогов.

Проведенная серия экспериментов подтвердила правильность выбранного и продемонстрированного ранее направления с ускорением процесса термостабилизации путем разделения реакций циклизации и дегидрирования. В процессе выполнения работы авторами были решены проблемы с образованием нестабильной гетерофазной структуры, приводящей к снижению физико-механических свойств волокна, а также оптимизирован температурно-деформационный режим получения углеродного волокна на стадии термостабилизации для получения наиболее высоких физико-механических характеристик.

Использование решений, предлагаемых авторами, позволит в будущем увеличить производительность имеющегося промышленного оборудования по производству углеродных волокон, что в конечном итоге должно привести к снижению их стоимости.

The article presents the approbation of accelerated oxidation technique of polyacrylonitrile fibers for the production of carbon fiber on experimental industrial equipment. The task was set to obtain a high-strength (4.0- 4.5 GPa) carbon fiber with a standard modulus of elasticity (220-260 GPa) from an industrially produced PAN precursor with a nominal value of 12 thousand monofilaments (12k), with a reduced stabilization time. As critical parameters during the work, the linear density of the resulting carbon fiber was also taken into account, which should be at the level of world analogues.

The conducted series of experiments confirmed the correctness of the chosen and previously demonstrated direction with the acceleration of the thermal stabilization process by separating the cyclization and dehydrogenation reactions. In the course of the work, the authors solved the problems with the formation of an unstable heterophase structure, leading to a decrease in the physical and mechanical properties

of the fiber, and also optimized the temperature-deformation mode of obtaining carbon fiber at the stage of thermal stabilization, in order to obtain the highest physical and mechanical characteristics.

The use of the solutions proposed by the authors will allow to increase the productivity of existing industrial equipment for the production of carbon fibers in the future, which ultimately should lead to a reduction in their cost.

Ключевые слова: кинетика, композиты, полиакрилонитрил, углеродные волокна, стабилизация, карбонизация.

Keywords: kinetics, composites, polyacrylonitrile, carbon fibers, stabilization, carbonation.

Введение

Основными характеристиками промышленно получаемых углеродных волокон (УВ) принято считать модуль упругости и прочность, однако практически важным свойством оказывается и линейная плотность. В частности, стандартные высокопрочные УВ ($\sigma=4,0...4,5$ ГПа) со стандартным модулем упругости ($E=220...270$ ГПа) и номиналом 12000 монофиламентов выпускают с линейной плотностью в диапазоне 780...820 текс (г/км) [1...4]. Процесс термостабилизации таких волокон в обычном технологическом режиме занимает 60...120 мин [5...7]. С учетом вышеприведенных характеристик волокна, а также итогов предварительных исследований по предстабилизации волокна в среде азота [8], было составлено техническое задание на разработку лабораторной технологии получения углеродного волокна с использованием ускоренной технологии термостабилизации со следующими требованиями.

1. Прекурсор для волокон, полиакрилонитрильное (ПАН) волокно, должен быть промышленно производимым с номиналом 12000 монофиламентов.

2. Физико-механические характеристики должны соответствовать классификации высокопрочных волокон (4,0...4,5 ГПа) со стандартным модулем упругости (220...270 ГПа).

3. Линейная плотность УВ должна находиться в диапазоне 780...800 текс.

4. Общая продолжительность стабилизации волокна не должна превышать 30 мин.

Дальнейшее масштабирование подобной технологии до промышленного масштаба позволит увеличить производительность оборудования по получению углеродных волокон, тем самым снизив себестоимость их производства.

Методы

Исследование проводилось с использованием оборудования опытной линии получения углеродного волокна (ОЛП УВ), расположенной на территории научно-исследовательского центра компании АО "Юматекс". В состав линии входит 6 печей окисления, способных работать при температурах до 300°C, печь низкотемпературной карбонизации (ПНК) с рабочим диапазоном температур до 900°C, печь высокотемпературной карбонизации (ПВК) с рабочей температурой до 1500°C, стенд электрохимической обработки волокна (ЭХО), включающий, помимо узла ЭХО, узел сушки и ап-претирования, дополнительные системы обеспечения (дымоудаление и дожиг, система циркуляции охлаждающей воды, азотная станция, намотчики и др.). Система выстроена в единую линию, элементы которой соединены посредством транспортной системы, представляющей собой программируемые транспортные пятивалковые станы с возможностью задания индивидуальной скорости на каждом из них для создания вытяжек или усадок между зонами. Оборудование линии может работать, как в

индивидуальном режиме (запуск и отработка отдельной стадии), так и непосредственно в полноформатном режиме для получения УВ из ПАН-волокна.

В качестве ПАН прекурсора для проведения всех работ было выбрано иностранное промышленно выпускаемое волокно под условным обозначением 12k.

При наработке образцов сравнения, полученных по классической технологии стабилизации, путем окисления ПАН-волокна кислородом воздуха, линия работала в непрерывном режиме. Проведение процесса ускоренного окисления со стадией стабилизации в азоте требовало использования периодического режима. При отработке данной технологии проводилась обработка волокна в среде азота путем пропускания через печь низкотемпературной карбонизации (ПНК) с последующей намоткой образцов на приемном устройстве. Использование данной печи обусловлено возможностью создания наиболее чистой среды азота в рабочей камере и высокой точностью регулирования температуры.

После проведения предстабилизации образцы окислялись до требуемой плотности в трех печах окисления и карбонизовались с получением углеродного волокна.

Прочность углеродных волокон, полученных как по режиму сравнения, так и по экспериментальным режимам, оценивалась по стандарту ГОСТ Р ИСО 10618–2012 [9].

Результаты и обсуждение

В качестве образцов сравнения были наработаны УВ по стандартному режиму стабилизации, используемому на опытной установке научно-исследовательского центра (НИЦ). В результате принятой в НИЦ технологии 60-минутной стабилизации было получено окисленное волокно с объемной плотностью 1367,0 кг/м³, устойчивое к высокотемпературной обработке в зонах карбонизации. В результате карбонизации были получены образцы с прочностью 4,65 ГПа и модулем упругости 258 ГПа. Линейная плотность составила 790 текс.

Помимо получения образцов в стандартных условиях, был проведен эксперимент с ускорением классической технологии окисления (окисление в течение 30

мин) путем увеличения скорости стабилизации волокна в окислительной среде только за счет использования более высоких температур. В результате было получено УВ с прочностью 4,51 ГПа и модулем 241 ГПа, однако его линейная плотность составила всего 705 текс, что является мало пригодным для промышленного использования. Кроме того, опыт промышленного производства показывает, что повышение температуры на начальных этапах стабилизации (в основном в первой зоне окисления) может приводить к обрывам волокон, их перегоранию и даже к пожарам.

Данных недостатков лишена технология, включающая использование азота в первой зоне безокислительной стабилизации. Исключение окислителя дает возможность повышения температуры реакции, не нарушая безопасности технологического процесса. Эксперимент по ускоренной стабилизации с использованием среды азота был построен на основании расчета продолжительности процесса по кинетической модели, полученной ранее [8]. Данный эксперимент насчитывал в себе две основные стадии: наработка предстабилизированного волокна в печи низкотемпературной карбонизации (ПНК) с подачей азота с чистотой не менее 10 ppm и непосредственное окисление волокна в печах кислородом воздуха до получения плотности >1360 кг/м³. Суммарное время стабилизации составило 30 мин, из которых 10 мин происходила предстабилизация в печи ПНК, а 20 мин производилось трехзонное окисление. На рис. 1 (изменение плотности образцов в зависимости от условий термостабилизации (черные квадраты – классическая технология (60 мин) с окислением в шести печах; черные крестики – ускоренная окислительная стабилизация в течение 30 мин в шести печах окисления; серые точки – режим ускоренного окисления с использованием стадии стабилизации в азоте в ПНК с последующим окислением в трех печах окисления) представлены профили изменения плотности при наработке по всем трем режимам.

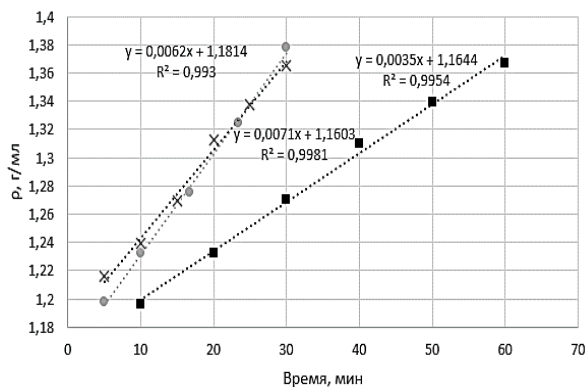


Рис. 1

В результате процесса с дополнительной предстабилизацией получены образцы неудовлетворительного качества: волокно имело низкую прочность, недостаточный модуль и низкое значение линейной плотности. Оптимизация деформационного режима позволила поднять указанные характеристики, однако линейная плотность и модуль упругости все же находились на слишком низком уровне (табл. 1 – сравнительные результаты наработки образцов УВ.)

Таблица 1

Показатели	Окислительная стабилизация	Ускоренная окислительная стабилизация	Экспериментальный режим. Итерация 1.	Экспериментальный режим. Итерация 2.
Время стабилизации, мин	60	30	10+20 (стабилизация в азоте + окисление)	10+20 (стабилизация в азоте + окисление)
σ , ГПа	4,65	4,51	3,75	4,29
E , ГПа	258	251	218	220
Линейная плотность, текс	790	705	730	739
Примечание	Стандартный процесс	–	–	Оптимизирован деформационный режим

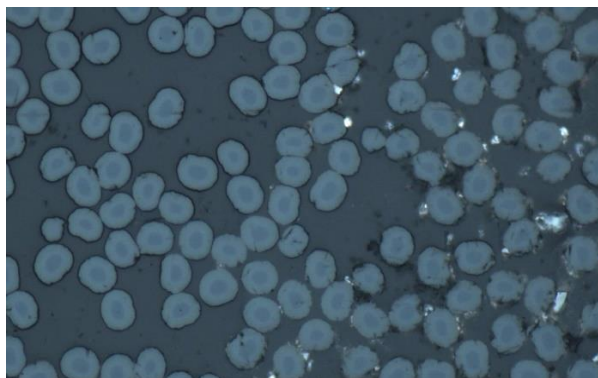


Рис. 2

Микроскопия срезов образцов волокон после экспериментальных режимов показывает наличие в них ярко выраженной структуры ядро-оболочка (рис. 2 – пример структуры ядро-оболочка, полученной после 2-й итерации экспериментального режима). Она появляется после первой зоны окисления и с каждой последующей зоной становится все более и более ярко выраженной. Наличие такой структуры приводит к неоднородности свойств стабилизированного волокна, которое впоследствии подвергается высокотемпературной обработке

в печах карбонизации. Предположительно, ядро имеет меньшую плотность, чем оболочка, что, вероятнее всего, приводит к полной или частичной деструкции недостаточно стабилизированной части волокна в зоне ПНК и снижению его физико-механических свойств.

Основываясь на фотографиях поперечных срезов, на которых отчетливо выделяется гетерогенная структура, был сделан вывод, что процесс протекает по модели сжимающегося ядра, и область протекания реакции ароматизации вещества ПАН является либо внешнедиффузионной, либо внешнекинетической, то есть окисление материала происходит только вблизи поверхности волокна, не проникая во внутренние области. Для повышения степени ароматизации ядра очевидна необходимость перевода процесса во внутридиффузионную область, однако для этого необходимо убедиться в текущей области протекания реакции окисления в зоне, непосредственно следующей после зоны термостабилизации в азоте. По Я.Б. Зельдовичу, температурную зависимость константы

скорости гетерогенной (топохимической) реакции представляет рис. 3 (области протекания топохимического процесса) [10].

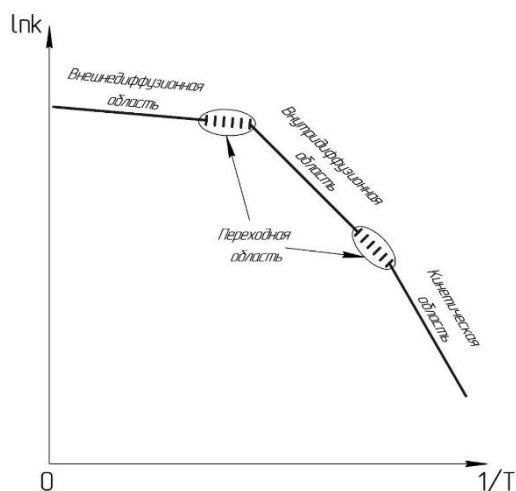


Рис. 3

Стоит отметить, что имеются различные варианты перевода процесса из одной области в другую: изменение диаметра зерна твердого тела, изменение температуры и скорости потока газа.

В данной ситуации снижение диаметра филаментов не имеет практического смысла, т.к. диаметры выпускаемых промышленностью ПАН-волокон стандартизованы. Следовательно, такая возможность совершенствования процесса имеет только теоретическую ценность, тем более что использование тонких волокон снижает производительность оборудования.

Изменение скорости потока газов внутри печей допустимо в случае работ на опытной линии, однако нежелательно на промышленном производстве. В случае увеличения скорости потока возможно перепутывание волокон, которые на производстве идут по линии близко друг к другу для повышения производительности. Это приводит к их взаимному травмированию и даже к обрыву. При уменьшении скорости потока снижается эффективность снятия тепла, выделяющегося в результате экзотермической реакции, что может вызвать локальные перегревы и обрывы.

Однако на опытной линии именно варьирование скорости потока газов внутри печи окисления было применено для опре-

деления области протекания реакции. В общем случае уравнение скорости топохимического процесса для реакции первого порядка на внешней поверхности твердого тела имеет вид:

$$W = \frac{\beta k}{\beta + k} C, \quad (1)$$

где W – скорость процесса; β – коэффициент массоотдачи; k – константа скорости реакции; C – концентрация реагирующего вещества.

Данное уравнение включает в себя факторы как непосредственно протекания самой реакции (k), так и диффузии газов к поверхности твердого тела (β), при взаимодействии этих факторов влияния возможны две граничные области, а именно:

1. Константа скорости реакции значительно больше коэффициента массоотдачи ($k \gg \beta$).

При этом влиянием коэффициента массоотдачи в знаменателе можно пренебречь ($\beta \approx 0$), тогда уравнение примет вид:

$$W = \frac{\beta k}{k} C = \beta C, \quad (2)$$

т.е. скорость протекания процесса определяет перенос газообразного реагента через приграничный газовый слой (ПГС). Такая область протекания реакции называется внешнедиффузионной областью.

2. Константа скорости реакции значительно меньше коэффициента массоотдачи ($k \ll \beta$).

В данном случае в знаменателе можно пренебречь влиянием константы скорости ($k \approx 0$), тогда уравнение примет следующий вид:

$$W = \frac{\beta k}{\beta} C = kC, \quad (3)$$

т.е. лимитирующим фактором скорости процесса в таком случае является скорость химической реакции. Такая область протекания реакции называется кинетической областью.

Коэффициент массоотдачи представляет собой отношение коэффициента диффузии (D) к толщине δ приграничного газового слоя (ПГС), скорость движения потока газа в котором равна нулю, а перемещение молекул газа из ядра потока к поверхности твердого тела происходит исключительно за счет молекулярной диффузии:

$$\beta = \frac{D}{\delta}. \quad (4)$$

Толщина ПГС снижается с увеличением скорости потока, что приводит к увеличению β . Очевидно, если процесс протекает в кинетической области, увеличение линейной скорости газа, соответственно, величины β не приведет к его интенсификации. Но, в случае с внешнедиффузионным протеканием процесса, увеличение коэффици-

ента массоотдачи увеличит скорость переноса кислорода к волокну, что повысит его концентрацию на поверхности твердого тела. Высокая концентрация реагента на поверхности волокна улучшит условия его диффузии внутрь материала, что при стабилизации волокна может привести к гомогенизации его структуры и повышению объемной плотности.

Данный принцип было предложено использовать для определения области протекания реакции. Были наработаны два образца волокон, каждый из которых был предварительно стабилизирован в течение 10 мин в печи низкотемпературной карбонизации (ПНК), а затем окислены в печи окисления №1 в течение 10 мин при одинаковой температуре, но различной линейной скорости потока внутри оборудования.

Т а б л и ц а 2

Образец	Печь окисления №1. Время пребывания 10 минут.		Линейная скорость потока воздуха, м/с	ρ , г/см ³
	Т°С	Частота работы вентилятора, Гц		
1	260	10	1,2	1,306
2		40	3,2	1,320

Из табл. 2 (определение зоны протекания реакции варьированием скорости потока) видно, что при повышении скорости потока газа в одинаковых температурных условиях происходит рост плотности волокон. По-видимому, окисление волокон действительно является внешнедиффузионным процессом. Тогда для его перевода во внутридиффузионную область следует уменьшить температуру стабилизации.

Был проведен эксперимент по окислению предстабилизированного волокна в одной печи с различными температурами обработки. Из полученных образцов изготавливались шлифы, после чего под микроскопом оценивалось наличие структуры ядро-оболочка. В результате эксперимента было установлено, что при снижении температуры до 220...250°С гетерогенные структуры не образуются (рис. 4 – снимок волокна, прошедшего стадии предстабилизации в азоте и оптимизированного режима окисления в 1-й зоне).

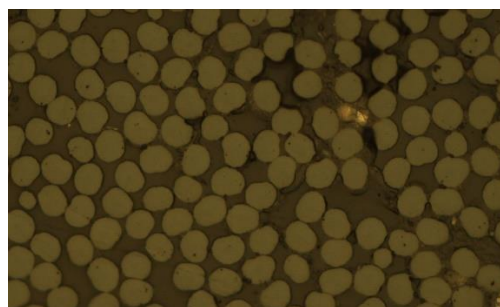


Рис. 4

Изменение температуры в первой зоне окисления потребовало некоторых корректировок температуры последующих зон для достижения требуемой плотности стабилизированного волокна >1360 кг/м³. Изготовление шлифов из образцов волокон после каждой из зон оптимизированного режима также подтвердило отсутствие структуры ядро-оболочка. Свойства волокон, полученных по обновленному режиму, представлены в табл. 3 (результат оптимизации температурно-деформационного режима стабилизации волокна).

Т а б л и ц а 3

Параметры	Экспериментальный режим. Итерация 3.
Время стабилизации, мин	10+20
σ , ГПа	4,33
E, ГПа	242
Линейная плотность, текс	785

ВЫВОДЫ

В результате проделанной работы подтверждена возможность получения высокопрочного УВ при ускоренном режиме термостабилизации, описанная в статье [8]. Использование данной технологии, при масштабировании на промышленное оборудование позволит значительно увеличить производительность промышленных линий получения УВ, что приведет к снижению его стоимости. Наблюдаемый эффект ядра-оболочки обусловлен не только условиями стабилизации, но и диаметром ПАН-волокна, используемого для получения высокопрочных волокон. Учитывая, что для получения сверхвысокопрочных волокон ($\geq 5,5$ ГПа) используется более тонкое сечение филамента, результаты работы могут быть особенно перспективны при использовании режима предстабилизации для получения волокон более высокого класса свойств. Недостатком технологии на данном этапе является отсутствие специализированного оборудования для проведения процесса предстабилизации с последующим окислением в непрерывном режиме.

ЛИТЕРАТУРА

1. Техническая информация на углеродные волокна фирмы Toray [электронный ресурс]. - <https://www.torayca.com/en/download/>. Дата обращения 10 ноября 2021 года.
2. Техническая информация на углеродные волокна фирмы Umatex [электронный ресурс]. - <https://umatex.com/production/fiber/>. Дата обращения 10 ноября 2021 года.
3. Техническая информация на углеродные волокна фирмы Aksaca [электронный ресурс]. - <https://www.dowaksa.com/aksaca/>. Дата обращения 10 ноября 2021 года.

4. Техническая информация на углеродные волокна фирмы Teijin [электронный ресурс]. - <https://www.tejincarbon.com/ru/produkcija/uglerodny-e-voлокna-tenaxr/zhguty-tenaxr/>. Дата обращения 10 ноября 2021 года.

5. Liu Jie, Zhang Yueyi, Lianfeng, Ma Zhaokun, Liang Jieying. Pat. CN102154740A China. 2011.

6. John Desmond Cook, Thomas Taylor, Girish Vishnukant Deshpande, Longgui Tang, Barry Dewayne Meece, Suzanne Crawford, Shao C. Chiu, Billy D. Harmon, Alan Thomas. Pat. WO2016144488A1. Japan. 2020.

7. Moss M., Hill C. B., Rowland M. R. Pat. 4100004A USA. 1978.

8. Трофименко Е.А., Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В., Гаврилов Ю.В. Кинетическая модель термостабилизации полиакрилонитрильных волокон в атмосфере азота // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2021, №6. С. 129...135.

9. ГОСТ Р ИСО 10618-2012. Волокно углеродное. Метод определения механических свойств пропитанных смолой нитей при растяжении.

10. Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – 4-е изд. – Долгопрудный. Издательский дом "Интеллект", 2008.

REFERENCES

1. Technical information on Toray carbon fibers [electronic resource]. - <https://www.torayca.com/en/download/>. Accessed November 10, 2021.
2. Technical information on Umatex carbon fibers [electronic resource]. - <https://umatex.com/production/fiber/>. Accessed November 10, 2021.
3. Technical information on Aksaca carbon fibers [electronic resource]. - <https://www.dowaksa.com/aksaca/>. Accessed November 10, 2021.
4. Technical information on Teijin carbon fibers [electronic resource]. - <https://www.tejincarbon.com/ru/produkcija/uglerodnye-voлокna-tenaxr/zhguty-tenaxr/>. Accessed November 10, 2021.
5. Liu Jie, Zhang Yueyi, Lianfeng, Ma Zhaokun, Liang Jieying. Pat. CN102154740A China. 2011.
6. John Desmond Cook, Thomas Taylor, Girish Vishnukant Deshpande, Longgui Tang, Barry Dewayne Meece, Suzanne Crawford, Shao C. Chiu, Billy D. Harmon, Alan Thomas. Pat. WO2016144488A1. Japan. 2020.
7. Moss M., Hill C. B., Rowland M. R. Pat. 4100004A USA. 1978.
8. Trofimenko E.A. Kinetic model of thermal stabilization of polyacrylonitrile fibers in a nitrogen atmosphere [text] / E.A. Trofimenko, T.V. Bukharkina, S.V.

Verzhichinskaya, Yu.V. Gavrilov // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti.

9. GOST R ISO 10618-2012 "Carbon fiber. A method for determining the mechanical properties of resin-impregnated threads under tension".

10. Frank-Kamenetsky D.A. Fundamentals of macrokinetics. Diffusion and heat transfer in chemical

kinetics. 4th ed. - Dolgoprudny. Publishing house "Intellect", 2008.

Рекомендована кафедрой химической технологии углеродных материалов. Поступила 29.03.22.
